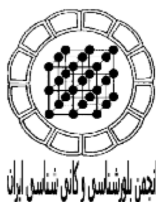
مجله
بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و ششم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۷، از صفحهٔ ۴۹۹ تا ۵۰۴



اثر جانشانی کاتیون‌های Fe^{3+} بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی ذرات $Bi_{0.5}Y_{2.5-x}Fe_{5+x}O_{12}$ تهیه شده به روش سل-ژل

غزال نوریان[*۱و۲]، محمد نیایی‌فر[۲]، احمد حسن‌پور[۲]

۱- گروه فیزیک، پردیس علوم و تحقیقات خوزستان، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

۲- گروه فیزیک، واحداهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۹۶/۵/۱۸، نسخه نهایی: ۹۶/۸/۲۰)

چکیده: در این پژوهش ذرات گارنت ایتریوم آهن بیسموتی جانشانی شده با کاتیون‌های Fe^{3+}، $Bi_{0.5}Y_{2.5-x}Fe_{5+x}O_{12}$ (۰/۲، ۰/۱، ۰/۰ = x) به روش سل ژل تهیه شدند. تحلیل الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD)، ساختار تک فاز گارنت را برای نمونه‌های با ۰/۱ و ۰/۰ = x و وجود فازهای فرعی $YFeO_3$ و هماتیت را برای نمونه ۰/۲ = x نشان داد. حلقه‌های پسماند بدست آمده از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) بیانگر افزایش مغناطش اشباع با جانشانی کاتیون‌های Fe^{3+} است. تغییرات مغناطش با مقدار x بر پایه احتمال اثر حضور یون بیسموت در ساختار گارنت، جهت‌گیری گشتاور مغناطیسی کاتیون‌های Fe^{3+} جانشانی شده و همچنین وجود یون‌های Fe^{2+} بحث شده است.

واژه‌های کلیدی: *گارنت ایتریوم آهن؛ بیسموت؛ سل ژل؛ مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی.*

مقدمه

گارنت ایتریوم آهن (YIG) جانشانی شده با عناصر گوناگون دارای تنوع گسترده‌ای از ویژگی‌های مغناطیسی است که با توجه به آن کاربردهای بسیاری در ابزارهای ریزموجی، ابزارهای موجبری ناوارون، دستگاه‌های مغناطونوری، چرخنده‌ها و جداکننده‌ها دارد [۱-۴]. گارنت ایتریوم آهن با فرمول شیمیایی $Y_3Fe_5O_{12}$ وابسته به گروه فضایی Ia3d(O_h^{10}) و دارای ساختار مکعبی است. در این ساختار که هر یاخته قراردادی آن شامل هشت یکای فرمول شیمیایی است، یون‌های مغناطیسی آهن، دوجایگاه هشت‌وجهی (a) و سه جایگاه چاروجهی (d) و یون‌های دیامغناطیس ایتریوم جایگاه دوازده‌وجهی (c) را می‌گیرند، به گونه‌ای که گشتاور مغناطیسی جایگاه‌های a و d به صورت پادموازی با یکدیگر جهت‌گیری می‌کنند [۵]. در این میان Bi-YIG یکی از پراهمیت‌ترین مواد در خانواده گارنت‌های مغناطیسی است که از نظر فناوری از پرکاربردترین مواد در ساخت صفحه‌های مغناطیسی و دستگاه‌های نمایشگر مغناطونوری [۶] است و از نظر فیزیکی به دلیل رفتار پیچیده Bi در جایگاه دوازده‌وجهی همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است [۷-۱۰].

به طور کلی تفسیرهای متفاوت و متناقضی از رفتار مغناطیسی گارنت‌های جانشانی شده با Bi گزارش شده است. لکلیسون و همکاران افزایش در مغناطش گارنت بیسموت، کلسیم و وانادیم را برآمده از افزایش برهمکنش ابرتبادلی به علت افزایش برهم‌کنش‌های الکترونی دانسته‌اند [۷]. گولن و همکاران رفتار مغناطیسی بیسموت را به علت همپوشی اوربیتال‌های اتمی و هیبریدشدگی اوربیتال 6p بیسموت با اوربیتال 3d آهن گزارش کردند [۱۰]. بررسی‌های دقیق رفتارهای Bi-YIG مغناطیسی نشان داد که هیبریدشدگی

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۶۳۰۱۸۲۴۱، نمابر: ۳۴۴۳۵۲۸۸ (۰۶۱)، پست الکترونیکی: gh.noorian@gmail.com

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.499]

اوربیتال 6p بیسموت با اوربیتال 3d آهن جایگاه چاروجهی روی می‌دهد [۱۱]. به طور کلی پژوهشگران رفتارهای پیچیده بیسموت در جایگاه دوازده‌وجهی را با دو عامل شعاع یونی بزرگ‌تر یون بیسموت Bi^{3+} (۱٫۱۷۰Å) نسبت به یون ایتریوم Y^{3+} (۱٫۰۱۹ Å) [۱۳،۱۲] و آرایش الکترونی آنها [۱۴] نسبت داده‌اند.

از سوی دیگر در سال ۲۰۰۳ مودی و همکاران اثر جانشانی یون‌های Fe^{3+} در جایگاه دوازده‌وجهی، بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی گارنت ایتریوم آهن را بررسی کردند [۱۵]. آنها با توجه به تفاوت درصد وزنی یون‌های O^{2-} در اندازه‌گیری‌های نظری و تجربی، تغییر متناظر یون‌های Fe^{3+} به Fe^{2+} را گزارش و رفتار ناهنجار و نوسانی ثابت شبکه را با آن توجیه کردند [۱۵]. با توجه به ویژگی‌های جالب و پیچیده بیسموت در جایگاه دوازده‌وجهی گارنت ایتریوم آهن، بررسی تاثیر جانشانی کاتیون‌های Fe^{3+} فرومغناطیس در گارنت ایتریوم آهن که با تغییرات ساختاری ناهنجار همراه است جالب توجه به نظر می‌رسد. در این پژوهش اثر جانشانی کاتیون‌های Fe^{3+} در جایگاه دوازده‌وجهی بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی گارنت ایتریوم آهن بیسموتی تهیه شده به روش سل-ژل بررسی شد.

روش ساخت

نانوذرات گارنت با ترکیب $Bi_{0.5}Y_{2.5-x}Fe_{5+x}O_{12}$ با ۰٫۲، ۰٫۱، ۰٫۰ = x به روش سل ژل ساخته شدند. برای تهیه محلول نیم مولار، نخست مواد اولیه شامل نیترات آهن $Fe(NO_3)_3.9H_2O$، نیترات ایتریوم $Y(NO_3)_3.6H_2O$ و نیترات بیسموت $Bi\ (NO_3)_3.5\ H_2O$ با خلوص بهتر از ۹۹٫۹٪ از شرکت آلدریچ، به مقادیر محاسبه شده از روابط عنصرسنجی در ۱۰۰ml آب یون‌زدایی شده حل شدند، سپس اسید سیتریک با نسبت سیترات به نیترات سه به یک به این محلول افزوده شد. محلول برای مدت ۲ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد سپس برای دستیابی به pH = ۲ به آن آمونیاک افزوده شد. محلول سبز رنگ حاصل روی همزن مغناطیسی با دمای ۸۵ °C گرما داده شد تا به ژل تبدیل گردید. ژل نهایی در آون به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۱۵ °C خشک شد. سرانجام ژل خشک شده ساییده و در دمای ۱۰۰۰ °C به مدت ۳ ساعت در کوره الکتریکی در هوا پخت شد. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها، با یک دستگاه پراش‌سنج Rigaku ultima IV تهیه شدند. منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها با دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) ساخت شرکت Lake shore مدل ۷۴۰۰ بررسی شدند. اندازه ریز بلورک‌ها با رابطه شرر محاسبه گردید:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (۱)$$

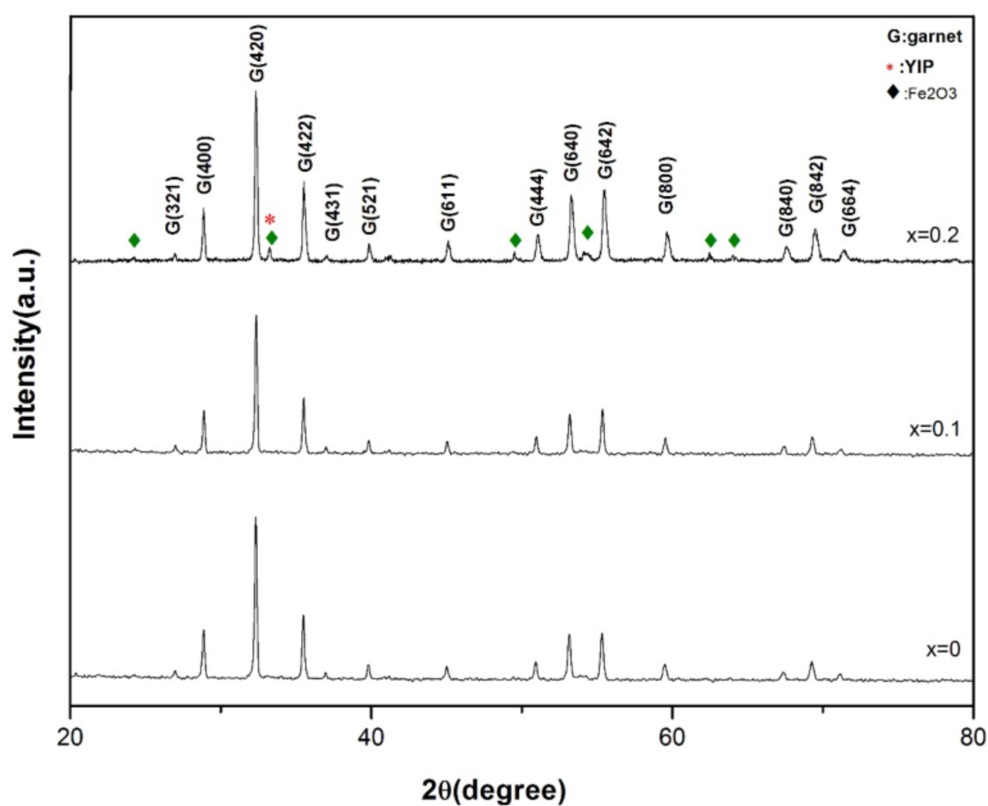
که در این رابطه B پهنای قله در نیم شدت بیشینه، θ زاویه براگ، λ طول موج پرتوی ایکس و D اندازه میانگین ریز بلورک هاست [۱۶].

بحث و بررسی

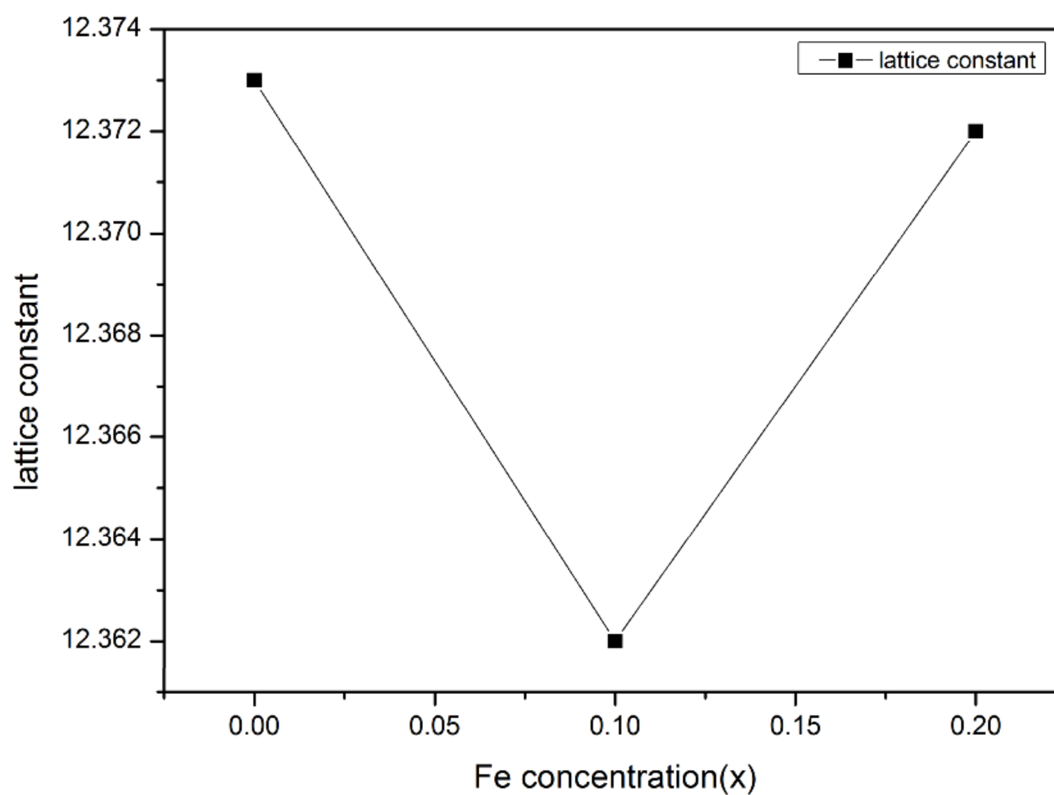
بررسی ساختاری

الگوهای پراش پرتو ایکس ذرات گارنت $Bi_{0.5}Y_{2.5-x}Fe_{5+x}O_{12}$ با مقادیر جانشانی ۰٫۲، ۰٫۱، ۰٫۰ = x نشان می‌دهند (شکل ۱) که نمونه‌های با ۰٫۱ و ۰٫۰ = x تک فاز هستند و با کارت استاندارد (۰۰-۰۴۳-۰۵۰۷) همخوانی دارند. همچنین بررسی الگوی پراش نمونه ۰٫۲ = x نشان می‌دهد که افزون بر فاز گارنت، نمونه دارای فازهای فرعی $YFeO_3$(YIP) و هماتیت نیز هست. فاز گارنت تشکیل شده در نمونه ۰٫۲ = x با کارت استاندارد (۰۰-۰۴۳-۰۵۰۷)، فاز YIP با کارت استاندارد (۰۱-۰۸۹-۲۶۰۹) و فاز هماتیت با کارت استاندارد (۰۶۶۴-۰۰-۰۳۳) همخوانی دارند. میانگین اندازه ریزبلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر (۱) در گستره ۴۴-۴۳ نانومتر بدست آمد. تغییرات ثابت شبکه در شکل ۲ نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود ثابت شبکه با جانشانی کاتیون‌های Fe^{3+} نخست کاهش و سپس افزایش یافته است. کاهش در ثابت شبکه برای نمونه‌های ۰٫۱ و ۰٫۰ = x را می‌توان به کوچکتر بودن شعاع یونی Fe^{3+} (۰٫۷۸ Å) در مقایسه با Y^{3+}(۱٫۰۱۹ Å) نسبت داد. همچنین افزایش دیده شده در ثابت شبکه نمونه x=۰٫۲ را می‌توان با مشاهدات مودی و همکاران در مورد ایجاد یون‌های Fe^{2+} در نمونه‌های جانشانی شده ایتریوم با یون‌های Fe^{3+} توضیح داد [۱۵]. شعاع یونی Fe^{2+} (۰٫۹۲ Å) بزرگتر از شعاع یونی Fe^{3+} است و افزایش تراکم یون‌های Fe^{2+} باعث افزایش ثابت شبکه می‌شود.

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.499]



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات گارنت $Bi_{0.5}Y_{2.5-x}Fe_{5+x}O_{12}$ با مقدار جانشانی گوناگون (x = ۰/۰، ۰/۱، ۰/۲).



شکل ۲ تغییرات ثابت شبکه نانوذرات گارنت $Bi_{0.5}Y_{2.5-x}Fe_{5+x}O_{12}$ با مقدار جانشانی گوناگون (x = ۰/۰، ۰/۱، ۰/۲).

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.499]

بررسی ویژگی‌های مغناطیسی

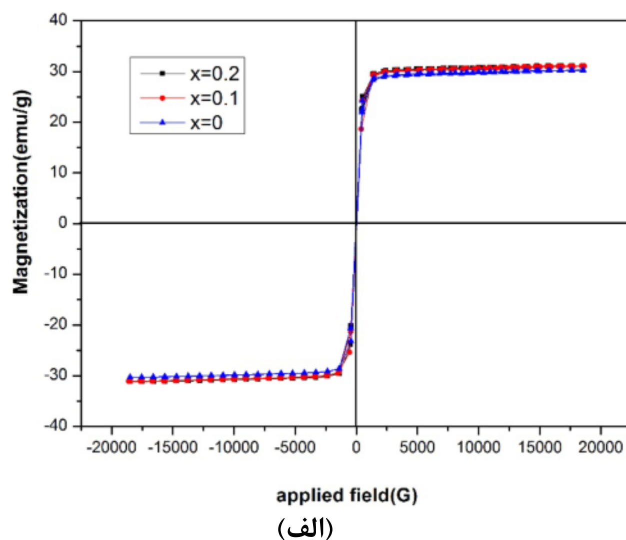
شکل ۳ منحنی پسماند مغناطیسی و تغییرات مغناطش اشباع نمونه‌های $Bi_{0.5}Y_{2.5-x}Fe_{5+x}O_{12}$ ۰٫۲، ۰٫۱، ۰٫۰ = x را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که مقدار مغناطش اشباع با جانشانی کاتیون‌های Fe^{3+} افزایش یافته است. بر اساس نظریه نیل، ساختار YIG در دمای اتاق دارای نظم فری مغناطیس است و مغناطش اشباع به توزیع یون‌ها در زیر شبکه a و d و c وابسته است. ۲۴ یون R^{3+} جایگاه‌های دوازده‌وجهی را اشغال می‌کنند، ۱۶یون آهن (Fe^{3+}) جایگاه‌های هشت‌وجهی و ۲۴ یون آهن (Fe^{3+}) نیز، جایگاه‌های چاروجهی را می‌گیرند. در این سیستم، گشتاور مغناطیسی جایگاه c صفر است و گشتاور مغناطیسی جایگاه‌های a و d به علت وجود سه یون آهن مغناطیسی در جایگاه چاروجهی و دو یون آهن مغناطیسی در جایگاه هشت-وجهی جهت‌گیری پادموازی دارند و گشتاور مغناطیسی خالص برآمده از آهن در جایگاه چاروجهی باقی می‌ماند [۱۸،۱۷].

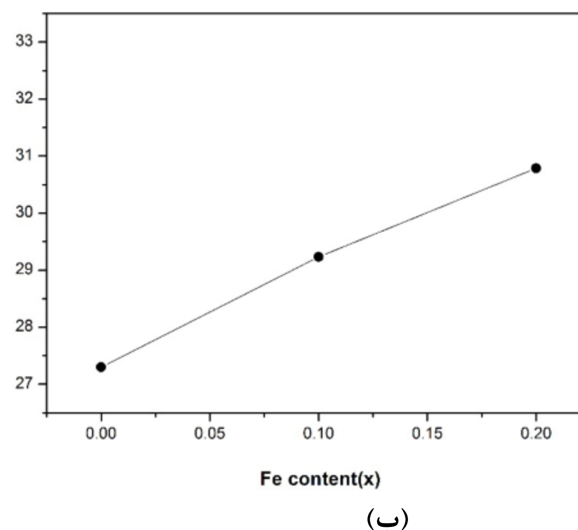
$$M = | M_d - M_a | - M_c = |3M_{Fe}^{3+} - 2M_{Fe}^{3+}| = 5\mu_B, (M_c = 0) \quad (۲)$$

در نمونه ۰٫۰ = x، جایگاه دوازده‌وجهی توسط دو یون دیامغناطیس ایتریوم و بیسموت اشغال شده است، با توجه به رفتار مغناطیسی یون Bi^{3+} [۱۰] انتظار می‌رود که یون بیسموت باعث افزایش برهم‌کنش ابرتبادلی با هیبریدشدگی اوربیتال 6p آن با اوربیتال 3d آهن در جایگاه چاروجهی شود [۱۱]. بنابراین انتظار می‌رود که گشتاور مغناطیسی جایگاه دوازده‌وجهی غیر صفر و گشتاور مغناطیسی کل برای نمونه ۰٫۰ = x بر اساس نظریه‌ی نیل به صورت زیر باشد:

$$M = | M_c + M_d - M_a| = | M_c + 3M_d^{Fe3+} - 2M_a^{Fe3+}| = M_c + 5\mu_B, (M_c \neq 0) \quad (۳)$$

در نمونه‌های ۰٫۱ = x و ۰٫۲ = x با توجه به حضور یون‌های مغناطیسی آهن در جایگاه دوازده‌وجهی به جای یون‌های دیامغناطیس Y^{3+}، گشتاور مغناطیسی کاتیون‌های Fe^{3+} به صورت همسو با برآیندگشتاور مغناطیسی آهن در جایگاه چاروجهی جهت‌گیری می‌کند و این امر باعث افزایش مغناطش می‌شود. از سوی دیگر احتمال وجود یون‌های Fe^{2+} با گشتاور مغناطیسی ۴MB در جایگاه هشت‌وجهی به دلیل کمبود اکسیژن و در نتیجه تبدیل کاتیون‌های Fe^{3+} به Fe^{2+} برای خنثایی بار [۱۵]، باعث کاهش گشتاور مغناطیسی جایگاه هشت‌وجهی و براساس رابطه ۲ موجب افزایش گشتاور مغناطیسی کل می‌شود. قابل توجه است که یون‌های Fe^{2+} ترجیح بر اشغال جایگاه هشت‌وجهی دارند و در برخی موارد به مقدار کم در جایگاه چاروجهی گزارش شده‌اند [۱۹].





شکل ۳ الف) منحنی‌های پسماند مغناطیسی نانوذرات $Bi_{0.5}Y_{2.5-x}Fe_{5+x}O_{12}$ با مقدار جانشانی گوناگون (x =۰٫۰، ۰٫۱، ۰٫۲) و ب) تغییرات مغناطش اشباع بر حسب مقدار جانشانی (x).

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.499]

برداشت

در این پژوهش نانوذرات گارنت ایتریوم آهن بیسموتی جانشانی شده با کاتیون‌های Fe^{3+}، $Bi_{0.5}Y_{2.5-x}Fe_{5+x}O_{12}$ (۰٫۲، ۰٫۱، ۰٫۰ = x) به روش سل ژل ساخته شدند. تحلیل الگوهای پراش پرتوی ایکس ساختار تک فاز گارنت را برای نمونه‌های ۰٫۱ و ۰٫۰ = x و وجود فازهای فرعی YIP و هماتیت را برای نمونه ۰٫۲ = x نشان داد. میانگین اندازه ریز بلورک‌ها با رابطه شرر ۴۴-۴۳ نانومتر برآورد شد. تغییرات ثابت شبکه با جانشانی کاتیون‌های Fe^{3+}، با توجه به اختلاف شعاع یونی Fe^{3+} نسبت به Y^{3+} و ایجاد کاتیون‌های Fe^{2+} توضیح داده شد. بررسی حلقه‌های پسماند مغناطیسی افزایش مغناطش اشباع با جانشانی کاتیون‌های Fe^{3+} را نشان داد. این افزایش مغناطش، به افزایش برهم‌کنش ابرتبادلی ناشی از حضور یون بیسموت، جهت‌گیری همسو گشتاور مغناطیسی کاتیون‌های Fe^{3+} جانشانی شده با برآیند گشتاور مغناطیسی کاتیون‌های آهن در جایگاه چاروجهی و همچنین وجود یون‌های Fe^{2+} نسبت داده شد.

مراجع

[1] Ravi B. G., Guo X. Z., Yan Q. Y., Gambino R.J., Sampath S., Parise J. B., *"Phase evolution and magnetic properties of Al substituted yttrium iron garnet nanopowders and plasma-sprayed coatings",* Surface and Coatings Technology 201(2007) 7597-7605.

[2] Ristic M., Nowik I., Popovic S., Felner I., Music S., *"Influence of synthesis procedure on the YIG formation"*, Materials Letters 57 (2003) 2584-2590.

[3] Wang C. C., Yu W. T., *"Synthesis of yttrium iron garnet using polymer–metal chelate precursor",* Journal of Colloid and Interface Science 306 (2007) 241-247.

[4] Lee J. W., Oh J. H., *"Magneto-optical properties of Bi-YIG nanoparticles dispersed in the organic binder",* Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272 (2004) 2230-2232.

[5] Menzer G., *"Die kristall structure der granate",* Zeitschrift für Kristallographie 69 (1928) 300-396.

[6] Allen G. A., *"The magneto-optic spectra Bismuth-substituted iron garnets"*, Massachusetts institute of technology, 1994.

[7] Lacklison D.E., Ralph H.I., Scott G.B., *"The Faraday rotation of bismuth calcium vanadium iron Garnet",* Solid State *Communications* 10 (1972) 269–272.

[8] Wittekoek S., Popma T.J.A., *"Magneto- optical Kerr rotation of bismuth-substituted iron garnet in the 2-5.2-eV spectral range"*, Journal of Applied Physics 44 (1973) 5560–5566.

[9] Scott G.B., Lacklison D.E., Page J.L., Hewett J., *"Absorption spectra and magneto-optic figures of merit in the BixSm3-xFe5-yGayO12 system",* Journal of Applied Physics 9 (1976) 71–77.

[10] Rogalev A., Goulon J., Wilhelm F., Brouder Ch., Yaresko A., BenYoussef J., Inden M.V., *"Element selective X-ray magnetic circular and linear dichroisms in ferrimagnetic yttrium iron garnet films",* Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321 (2009) 3945–3962.

[11] Niyaifar M., Mohammadpour H., *"Study on magnetic role of Bi3+ ion by random cation distribution model in Bi–YIG system",*Journal of Magnetism and Magnetic Materials 396 (2015) 65–70 .

[12] Shannon R.D., Prewitt C.T., *"Revised values of effective ionic radii"*, Acta Cryst. B 26 (1970) 1046–104.

[13] Geller S., Williams H.J., Espinosa G.P., Sherwood R.C., Gilleo M.A., *"Reduction of the Preparation Temperature of Polycrystalline Garnets by Bismuth Substitution"*, Journal of Applied Physics Letters, 3 (1963) 21–22.

[14] Zenkov A.V., Moskvin A.S., *"Bismuth-induced increase of the magneto-optical effects in iron garnets: A theoretical analysis"*, Journal of. Condens Physics condensed Matter, 14 (2002) 6957–6968.

[15] Modi K.B., Shah H.J., Trivedi U.N., Yara R.P., Chhantbar M.C., Joshi H. H., *"Effect of Fe3+*

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.499]

[18] Lee Y. B., Chae K. P., Lee S.H., *"Mossbauer study of substituted YIG, Y-Gd-Fe-In-O system",* Journal of Physics and Chemistry of Solids,62 (2001)1335-1340.
[19] Antonini B., Geller S., Paolleti A., Paroli P., Tucciarone, *"site occupancy of Ferrous iones iniron garnets",* Journal of magnetism and magnetic materials, 22 (1981) 203-206.
substitution on structural and macro magnetic properties of yttrium iron garnet", Indian Journal of Engineering & Materials Scie nces, 10 (2003) 502-506.
[16] Culity B. D., *"Element of X-ray diffraction";* second edition, Addison Wesley publishing company, (1972).
[17] Princ E., *"Sublattice magnetizations of yttrium iron garnet as a function of temperature",* Journal of Applied Physics, 36(1965)1845-1847.

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.499]